

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 13 SEP 2005


PCT

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die Internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000054733/IB	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/PEA/418	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/008011	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17.07.2004	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 25.07.2003
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F291/06, C08F251/00, C08F265/00, C08F283/06		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		
<p>1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p>3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 12 Blätter; dabei handelt es sich um</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, nur in computerlesbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).</p>		
<p>4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. I Grundlage des Bescheids</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. II Priorität</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p>		
Datum der Einreichung des Antrags 20.05.2005	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 12.09.2005	
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Wirth, M Tel. +49 89 2399-8595	

Best Available Copy



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/008011

Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
 - ☐ Der Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
 - ☐ Internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4)
 - ☐ Internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf *(Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt)*:

Beschreibung, Seiten

1, 2, 4, 9-16, 18, 20, 21, 23-25	In der ursprünglich eingereichten Fassung
3, 5-8, 17, 19, 22	eingegangen am 21.05.2005 mit Schreiben vom 20.05.2005

Ansprüche, Nr.

1-16	eingegangen am 21.05.2005 mit Schreiben vom 20.05.2005
------	--

☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll

3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
 - ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):
4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).
 - ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/008011

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung
- | | |
|--------------------------------|--------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-16 |
| | Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-16 |
| | Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche 1-16 |
| | Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1: US-A-4 380 600 (HOSODA YOSHIKAZU ET AL) 19. April 1983 (1983-04-19)
- D2: WO 93/21244 A (RAISION TEHTAAT OY AB ; HAMUNEN ANTTI (FI);
ANTTILA MIKA (FI); NURMI K) 28. Oktober 1993 (1993-10-28)
- D3: US-A-5 227 446 (HARTMANN HEINRICH ET AL) 13. Juli 1993 (1993-07-13)

Das Dokument D1 wird als nächstliegender Stand der Technik angesehen. Es offenbart eine wässrige Dispersion, erhalten durch radikalische Polymerisation von anionischen Monomeren in Gegenwart eines oder mehrerer Stabilisatoren. In Beispielen 2, 15, 17 werden PEG und wasserlösliche Stärke verwendet.

Keines der Polymeren der Gruppe a) des gegewärtigen Anspruchs 1 wird in D1 erwähnt.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 unterscheidet sich daher von D1 dadurch, daß das Stabilisatorsystem unterschiedlich ist.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist somit neu (Artikel 33(2) PCT).

Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann somit darin gesehen werden, daß ein alternatives Stabilisatorsystems für wässrige Dispersionen aus wasserlöslichen Polymerisaten ethylenisch ungesättigter anionischer Monomeren angeboten wird.

Die in Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung für diese Aufgabe vorgeschlagene Lösung beruht auf einer erfinderischen Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT), da die Kombination von Polymeren der Gruppen a) und b) aus den zitierten Dokumenten nicht naheliegend ist. Insbesondere werden die Polymere der Gruppe a) als Stabilisatoren nicht offenbart.

Die Ansprüche 2-16 erfüllen ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit.

destens eines Stabilisators, wenn man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen

- 5 (a) Pffropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Methacrylsäure,

und mindestens eines wasserlöslichen Polymeren ausgewählt aus

- 10 (b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder einer
15 wasserlöslichen Stärke aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Maltodextrin

als Stabilisator durchführt.

- 20 Als anionische Monomere kommen beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₈-Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze in Betracht. Zu den bevorzugt eingesetzten anionischen Monomeren
25 gehören Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und Acrylamidomethylpropansulfonsäure. Besonders bevorzugt sind wässrige Dispersionen von Polymerisaten auf Basis von Acrylsäure. Die anionischen Monomeren können entweder allein zu Homopolymerisaten oder auch in Mischung untereinander zu Copolymerisaten polymerisiert werden. Beispiele hierfür sind die Homopolymerisate der Acrylsäure oder Copolymeri-
30 sate der Acrylsäure mit Methacrylsäure und/oder Maleinsäure.

- Die Polymerisation der anionischen Monomeren kann jedoch auch in Gegenwart von anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren durchführt. Diese Monomeren können nichtionisch sein oder aber eine kationische Ladung tragen. Beispiele für solche Co-
35 monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen, Methacrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 2 C-Atomen, Vinylacetat, Vinylpropionat, Dialkylaminoethyl(meth)acrylate, Dialkylami-

risation üblichen Mengen eingesetzt. Bevorzugt werden Azostarter als Polymerisations-Initiatoren verwendet. Man kann die Polymerisation jedoch auch mit Hilfe energiereicher Strahlen wie Elektronenstrahlen oder durch Bestrahlen mit UV-Licht initiieren.

- 5 Die wässrigen Dispersionen der anionischen Polymeren haben eine Polymerkonzentration von beispielsweise 1 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50, bevorzugt 10 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30 und insbesondere 15 bis 25 Gew.-%. Sie enthalten erfindungsgemäß mindestens zwei unterschiedliche Gruppen der obengenannten Polymeren (a) und (b) zur Stabilisierung der bei der Polymerisation entstehenden anionischen
- 10 Polymeren. Die Menge an Stabilisatoren (a) und (b) in der wässrigen Dispersion beträgt beispielsweise 1 bis 30, vorzugsweise 4 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-%. Die wässrigen Dispersionen haben beispielsweise bei einem pH-Wert von 4,5 Viskositäten in dem Bereich von 200 bis 20 000 mPas, vorzugsweise 200 bis 12 000 mPas, bevorzugt 200 bis 6 000 mPas (gemessen
- 15 in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C, Spindel 6, 100 UpM).

- Unvernetzte anionische Polymerisate der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen haben in der Regel Molekulargewichte im Bereich von 10 000 bis 16 000 000 g/mol, bevorzugt 50 000 bis 10 000 000 g/mol, gemessen mit GPC (Gel Permeation Chroma-
- 20 tography, gemessen gegen eine Polyacrylsäure-Standard) und FFF (Field Flow Fractionation). Für vernetzte anionische Polymerisate ist das Molekulargewicht auf diese Weise nicht bestimmbar. Das Molekulargewicht ist dabei abhängig von der eingesetzten Menge des Vernetzers bzw. des Verzweigungsgrades der Polymerisate und kann demzufolge auch außerhalb der genannten Bereiche für unvernetzte Polymerisate liegen.
- 25

- Als Stabilisator der Gruppe (a) kommen bevorzugt wasserlösliche Pfropfpolymerisate von Vinylacetat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole und/oder Copolymerisate
- 30 aus Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Methacrylsäure in Betracht. Polyalkylenglykole werden beispielsweise in der WO-A-03/046024, Seite 4, Zeile 37 bis Seite 8, Zeile 9, beschrieben. Auf 100 Gewichtsteile der Pfropfgrundlage pflanzt man beispielsweise 10 bis 1000, vorzugsweise 30 bis 300 Gewichtsteile Vinylacetat. Bevorzugt setzt man als Pfropfgrundlage Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht M_n von 1000
- 35 bis 100 000 ein.

- Bevorzugt in Betracht kommende Stabilisatoren der Gruppe (a) sind außerdem Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Methacrylsäure. Solche Verbindungen sind beispielsweise als Dispergiermittel für Zement bekannt. Sie werden
- 40 hergestellt, indem

- man zunächst Additionsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an beispielsweise C_1 - bis C_{18} -Alkohole mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert und diese Ester dann mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure copolymerisiert. Die üblicherweise eingesetzten Copolymerisate enthalten beispielsweise 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 5 35 Gew.-% einpolymerisierte Einheiten von Alkylpolyalkylenglykol(meth)acrylaten und 95 bis 40, vorzugsweise 90 bis 65 Gew.-% einpolymerisierte Einheiten an (Meth)Acrylsäure. Sie haben meistens Molmassen M_w von 2000 bis 50 000, vorzugsweise 5000 bis 20 000. Diese Copolymerisate können in Form der freien Säuregruppen oder auch in vollständig oder teilweise neutralisierter Form bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen eingesetzt werden. Die Carboxylgruppen der Copolymerisate werden vorzugsweise mit Natronlauge oder Ammoniak neutralisiert.

- Die wasserlöslichen Polymeren der Gruppe (a) werden beispielsweise in Mengen von 2 bis 15, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion, bei der Herstellung der Dispersionen eingesetzt.

- Als wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) verwendet man vorzugsweise hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze. Die Alkylgruppe der Vinylalkylether kann beispielsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Copolymerisate sind erhältlich durch Copolymerisieren von Vinylalkylethern mit Maleinsäureanhydrid und anschließende Hydrolyse der Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen und gegebenenfalls partielle oder vollständige Neutralisation der Carboxylgruppen. Besonders bevorzugte wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) sind hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze.

7

Weitere geeignete wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) sind wasserlösliche Stärken aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Maltodextrin. Beispiele für kationisch modifizierte Kartoffelstärken sind die Handelsprodukte Amylofax 15 und Perlbon 970.

- 5 Eine geeignete anionisch modifizierte Kartoffelstärke ist Perfectamyl A 4692. Hier besteht die Modifizierung im Wesentlichen in einer Carboxylierung von Kartoffelstärke. C*Pur 1906 ist ein Beispiel für eine enzymatisch abgebaute Kartoffelstärke und Maltodextrin-G-01915 für eine hydrolytisch abgebaute Kartoffelstärke. Von den genannten Stärken wird vorzugsweise Maltodextrin eingesetzt.

- 10 Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen enthalten die Polymeren der Gruppe (b) beispielsweise in Mengen von 2 bis 15, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-%. Das Verhältnis der wasserlöslichen Polymeren der Gruppe (a) zu Polymeren der Gruppe (b) beträgt in den erfindungsgemäßen Dispersionen beispielsweise 1 : 5 bis 5 : 1 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1 : 2 bis 2 : 1.

Die wässrigen Dispersionen der anionischen Polymerisate enthalten vorzugsweise als Stabilisator eine Kombination aus

- 20 (a) mindestens einem Pfropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts M_N von 1000 bis 100 000 und
- 25 (b) mindestens ein hydrolysiertes Copolymerisat aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung verwendet man folgende Kombination aus wasserlöslichen Polymeren:

- 30 (a) Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Methacrylsäure und
- 35 (b) mindestens ein hydrolysiertes Copolymerisat aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze.

PF 84733

8

Gegenstand der Erfindung ist außerdem auch ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten anionischen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, wobei man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen

- 5
 - 10
 - 15
 - 20
- (a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen-endgruppen-verschlossene Polyethylenglykole,
Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Methacrylsäure,
und
(b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder einer wasserlöslichen Stärke aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Maltodextrin
als Stabilisator bei pH-Werten in dem Bereich von 1 bis 12, vorzugsweise 2 bis 5 durchführt.

17

Die Viskosität der Dispersionen wurde jeweils in einem Brookfield-Viskosimeter mit einer Spindel Nr. 4 bei 20 UpM und einer Temperatur von 20°C gemessen. Falls nicht anders angegeben, bedeuten die Angaben in % Gewichtsprozent.

5 Beispiele

Die in den Beispielen erfindungsgemäß verwendeten wasserlöslichen Polymeren hatten folgende Zusammensetzung:

- 10 Stabilisator 1: Pffropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykol des Molekulargewichts M_N 6000, Polymerkonzentration 20%

Stabilisator 2: Hydrolysiertes Copolymerisat aus Vinylmethylether und Maleinsäure in Form der freien Carboxylgruppen, Polymerkonzentration 35%

15

Stabilisator 3: Copolymerisat aus Methylpolyethylenglykolmethacrylat und Methacrylsäure der Molmasse M_w 1500, Polymerkonzentration 40%

Stabilisator 8: Maltodextrin (C-PUR01910, 100%ig)

20

In den Beispielen wurden folgende Polymerisationsinitiatoren verwendet:

Azostarter VA-044: 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidine)dihydrochlorid

Azostarter V-70: 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril)

25

Azostarter V-65: 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril)

PF 54733

19

Die Teilchengrößenverteilung der dispergierten Teilchen der Polymerdispersion betrug 5 bis 60 μm .

Beispiel 5

5

Beispiel 1 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass man in der Polymerisationsapparatur eine Mischung aus

45,0 g Stabilisator 3

51,4 g Stabilisator 2 und

10 73,6 g vollständig entsalztes Wasser

vorlegte. Man erhielt eine wässrige Emulsion mit einer Viskosität von 3650 mPas.

Die Teilchengrößenverteilung der dispergierten Teilchen der Polymerdispersion betrug 3 bis 10 μm .

PF 54733

22

Beispiel 12

In einem 2 l fassenden Vierhalskoben, der mit einem Rührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgerüstet war, wurden unter Durchleiten von Stickstoff

- 5 257,0 g Stabilisator 1,
449,0 g Stabilisator 2 und
102,5 g vollständig entsalztes Wasser
vorgelegt und mit einer Drehzahl von 200 UpM 10 Minuten lang gerührt. Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 10 Minuten 60 g Acrylsäure, erwärmte die Reaktions-
- 10 Mischung auf 60°C, fügte innerhalb von 3,5 Stunden eine Lösung aus 90 g Acrylsäure

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch un-
gesättigten anionischen Monomeren erhältlich durch radikalische Polymerisation
5 der Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisa-
tors, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Gegenwart min-
destens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen
- 10 (a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyäthyl-
englykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen
endgruppenverschlossene Polyäthylenglykole und/oder
Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglycolmethacrylaten und
Methacrylsäure
- 15 und mindestens eines wasserlöslichen Polymeren ausgewählt aus
- (b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylether und Maleinsäureanhydrid
in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit
Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze
20 und/oder einer wasserlöslichen Stärke aus der Gruppe kationisch modifi-
zierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter
Kartoffelstärke und Maltodextrin
- 25 als Stabilisator durchführt.
2. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
als wasserlösliche Polymere der Gruppe (a) Polyalkylenglykole mit Molmassen
 M_n von 100 bis 100 000, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Ami-
nogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole mit Molmassen M_n von
30 100 bis 100 000 einsetzt.
3. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) hydrolysierte
Copolymerisate aus Vinylalkylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien
35 Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden
oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder Maltodextrin einsetzt.
4. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) hydrolysierte
40 Copolymerisate aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der frei-

27

en Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze einsetzt.

- 5 5. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere

(a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat auf Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts M_N von 1000 bis 100 000

10 und

(b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze einsetzt.

15

6. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere

20 (a) Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglycolmethacrylaten und Methacrylsäure

und

(b) mindestens ein hydrolysiertes Copolymerisat aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze einsetzt.

25

- 30 7. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als anionische Monomere monoethylenisch ungesättigte C_3 -bis C_5 -Carbonsäuren, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze einsetzt.

35

8. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation der anionischen Monomeren in Gegenwart von anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren durchführt.

28

9. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation der anionischen Monomeren in Gegenwart mindestens eines Monomeren aus der Gruppe Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureestern von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen, Methacrylsäureestern von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 2 C-Atomen, Vinylacetat, Vinylproponat, Dialkylaminoethyl(meth)acrylaten, Dialkylaminopropyl(meth)acrylaten, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylimidazol und quaterniertem Vinylimidazol durchführt.
10. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der radikalischen Polymerisation Acrylsäure in Abwesenheit von anderen Monomeren einsetzt.
11. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Vernetzers durchgeführt wird.
12. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Vernetzer Triallylamin, Pentaerythrittriallether, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, vollständig mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterter zweiwertige Alkohole mit 2 bis 4 C-Atomen, ethoxylierte Trimethylolpropantri-acrylate, ethoxylierte Trimethylolpropantrimethacrylate, Pentaerythrittri-acrylat, Pentaerythrittetraacrylat und/oder Triallylmethylammoniumchlorid einsetzt.
13. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten anionischen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen
 - (a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylproponat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Methacrylsäure,
 - (b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit

und mindestens eines wasserlöslichen Polymeren ausgewählt aus

**Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze
und/oder Maltodextrin**

als Stabilisator bei pH-Werten in dem Bereich von 1 bis 13 durchföhrt.

5

14. Verwendung der wässrigen Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 12 als Verdickungsmittel für wässrige Systeme.

10

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Dispersion einem zu verdickenden System im gesamten pH-Wertbereich zugesetzt werden kann.

15

16. Verwendung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass man die wässrigen Dispersionen als Zusatz zu Papierstreichmassen, als Verdickungsmittel für Pigmentdruckpasten und für wässrige Farben, als Verdickungsmittel für Kosmetikformulierungen und für die Oberflächenbehandlung von Leder einsetzt.